

文章编号: 1008-9357(2026)01-0024-10

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20250701001

咪唑类离子液体对高填充 MH/LLDPE 阻燃复合材料界面及流变性能的影响

李如杰¹, 徐世爱^{1,2}

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237; 2. 青海大学化工学院, 西宁 810016)

摘要: 针对高填充聚合物基复合材料流动性差、加工困难和力学性能下降等问题, 提出了一种简单且经济的改性策略, 即直接添加具有优异流动性的离子液体(IL)。通过两步合成了1-丁基-3-甲基咪唑磷酸盐([BMIM]PA)离子液体, 采用熔融共混法制备了一系列不同[BMIM]PA添加量的高填充氢氧化镁(MH)/线形低密度聚乙烯(LLDPE)(MH与LLDPE的质量比为60:40)复合材料。当添加5%([BMIM]PA质量与MH、LLDPE总质量之比)的[BMIM]PA时, MH/[BMIM]PA/LLDPE复合材料的平衡扭矩降低了9.7%, 熔体流动指数提高了119%, 且在保持复合材料阻燃性能的同时, 冲击韧性提高了69%。

关键词: 离子液体; 高填充MH/LLDPE复合材料; 流变性能; 韧性; 阻燃性能

中图分类号: TB324

文献标志码: A

Interfacial and Flow Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid Modified Highly Filled MH/LLDPE Flame Retardant Composites

LI Rujie¹, XU Shiai^{1,2}(1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
2. School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: To address the challenges of poor flowability, difficult processability, and deteriorated mechanical properties in highly filled polymer composites, a simple and cost-effective modification strategy is proposed by the direct incorporation of an ionic liquid (IL) with excellent flowability. An ionic liquid, 1-butyl-3-methylimidazolium phosphate ([BMIM]PA), was synthesized by a two-step method. A series of highly filled magnesium hydroxide (MH)/linear low-density polyethylene (LLDPE) composites (with a mass ratio of MH to LLDPE of 60:40) containing various amounts of [BMIM]PA were then prepared by melt blending. The investigation of their processing, rheological, mechanical and flame retardant properties revealed that the processing properties and impact toughness were significantly improved with the introduction of [BMIM]PA, while maintaining the flame retardant properties of the composites. Notably, when the addition of [BMIM]PA was 5% (mass ratio of [BMIM]PA to MH and LLDPE), the equilibrium torque was reduced by 9.7%, the melt flow index was

收稿日期: 2025-07-01

基金项目: 青海省科技厅应用基础研究项目(2023-ZJ-745); 国家自然科学基金(U22A20434)

作者简介: 李如杰(1998—), 男, 山东郓城人, 博士生, 主要研究方向为阻燃高分子材料。E-mail: 1584189423@qq.com

通信联系人: 徐世爱, E-mail: saxu@ecust.edu.cn

引用格式: 李如杰, 徐世爱. 咪唑类离子液体对高填充 MH/LLDPE 阻燃复合材料界面及流变性能的影响 [J]. 功能高分子学报, 2026, 39(1): 24-33.

Citation: LI Rujie, XU Shiai. Interfacial and Flow Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquid Modified Highly Filled MH/LLDPE Flame Retardant Composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2026, 39(1): 24-33.

increased by 119%, and impact toughness was increased by 69%. These improvements are attributed to the enhanced dispersion of [BMIM]PA on MH in the matrix and its good lubricating effect. This study provides a new idea for the application of IL in highly filled polymer composites.

Key words: ionic liquid; highly filled MH/LLDPE composite; rheological property; toughness; flame retardancy

将聚合物和无机填料共混仍然是制备新型复合材料最有效和最具有经济效益的途径之一^[1-3]。高填充聚合物基复合材料不仅结合了填料和聚合物两者的功能特性,还可以大幅降低成本,因而在多个领域得到了广泛应用^[4]。高填充氢氧化镁(MH)/线形低密度聚乙烯(LLDPE)复合材料依靠无卤、无毒和低烟等优异特性表现出巨大的商业价值^[5-7]。然而, MH 仅在高添加量(文中添加量以质量分数表示)下(通常超过 50%)才能实现较为理想的阻燃效果,随之而来的问题是团聚现象严重及复合材料的加工性能、力学性能恶化^[8-12]。为解决高填充聚合物体系存在的这些问题,研究者们开展了大量工作。一种常用方法是通过表面改性来提高填料颗粒的分散性。Yao 等^[13]将聚磷和硼酸沉积在氢氧化镁表面得到改性氢氧化镁(MH-PZPI-BA),并将其加入到乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)中。当填料添加量为 55% 时, EVA/MH-PZPI-BA 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别从 EVA/MH 复合材料的 9.2 MPa 和 85.4% 提高至 11.6 MPa 和 114.0%, 这主要归因于 MH-PZPI-BA 在 EVA 基体中良好的分散性。然而, 表面改性的复杂性限制了其工业化应用。另一种方法是直接添加相容剂, 以增强 MH 与聚合物基体之间的界面相互作用。Liu 等^[14]研究了马来酸酐接枝苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SEBS-g-MA)对纳米 MH 在聚丙烯(PP)基体中分散性和界面黏附性的影响, SEBS-g-MA 可以作用在 MH 与 PP 的界面处, 改善了纳米 MH 的分散性, 并减少了其与 PP 基体之间的界面间隙。值得注意的是, 相容剂的加入对加工性能的提升效果有限, 甚至会导致加工性能进一步下降。

在本课题组前期的研究中^[5, 15], 我们分别使用具有高熔体流动速率的马来酸酐接枝聚丙烯以及低分子量的马来酸酐接枝聚乙烯蜡, 显著提升了高填充 MH/LLDPE 复合体系的流动性, 表明低分子量或自身流动性优异的添加剂有助于改善加工性能, 但在一定程度上降低了阻燃性能。

离子液体(IL)是由阴阳离子组成的盐, 具有不可燃性、低黏度和结构可设计性强等优点, 已被广泛用作润滑剂、阻燃剂和相容剂等^[16-21]。Shi 等^[19]设计并合成了一种含磷无卤 IL, 并将其用作环氧树脂(EP)的阻燃剂。当 IL 的添加量为 4% 时, EP 的 UL-94 等级提升至 V-0, 极限氧指数(LOI)提高到 32.5%, 热释放速率峰值(pHRR)降低 37%。Rahman 等^[20]研究了以铵、咪唑和磷阳离子为基础的一系列 IL 作为聚氯乙烯(PVC)的新型增塑剂, IL 具有较强的增塑作用, 同时, 相比一些传统的增塑剂, IL 具有更好的耐迁移性能。Leroy 等^[21]使用 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([BMIM]Cl)提高了淀粉/玉米蛋白混合物中两相的相容性, 并进一步降低了混合物的熔融黏度。然而, IL 用于改善高填充聚合物基复合材料的界面和流动性能的研究鲜有报道。

本文所合成的 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸盐([BMIM]PA)由 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子与磷酸根阴离子构成, 具有良好的热稳定性及阻燃潜力, 尤其适用于高填充阻燃复合体系。相比其他 IL, [BMIM]PA 合成工艺成熟、成本较低, 且可保持体系的无卤、环保特性, 因而被选为功能添加剂。本文系统研究了 [BMIM]PA 对高填充 MH/LLDPE 复合材料的加工性能、流变性能、力学性能和阻燃性能的影响, 并探究了 [BMIM]PA 在复合材料中的分布及其作用机制。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

1-甲基咪唑(MI): 纯度 99%, 国药集团化学试剂有限公司; 正溴丁烷: 色谱纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙酸乙酯(EA): 优级纯, 江苏安淮化工科技有限公司; 磷酸(PA): 纯度 85%, 国药集团化学试剂有限公司; MH: 分析纯, 天津大茂化学试剂厂; LLDPE: 型号 7042, 中煤陕西能源化工集团有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR): 采用美国 Nicolet 公司 Nicolet 6700 型红外光谱仪, 样品与溴化钾混合后进

行压片,扫描范围为 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32,分辨率为 4 cm^{-1} 。

核磁共振光谱(NMR):采用德国 Bruker 公司 Fourier 400 MHz 型核磁共振光谱仪,用氘代二甲基亚砷溶解样品,进行 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{31}\text{P-NMR}$ 测试。

热重分析(TGA):采用德国 Netzsch 公司 TG209 F3 型热重分析仪,在氮气氛围下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。

加工扭矩:采用美国 Thermo Fisher 公司 Hakke PolyLab QC 型转矩流变仪,温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$,转速为 $40\text{ r}/\text{min}$,时间为 10 min 。

熔体流动指数(MFI):采用德国 GOETTERT 公司 MI-4 型熔融指数仪,温度为 $190\text{ }^\circ\text{C}$,砝码质量为 5 kg 。

扫描电子显微镜(SEM):采用日本电子株式会社 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜,加速电压为 15 kV 。观察之前,所有样品经液氮冷冻并脆断,并在断面上喷金。

X 射线能谱(EDS):采用德国 Bruker 公司 QUANTAX 400-30 型 X 射线能谱仪测试。

动态流变性能:采用美国 Thermo Fisher 公司 Thermo Scientific Mars40 型旋转流变仪,测试温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$,应变为 1% ,频率为 $0.01\sim 100\text{ Hz}$,样品的直径为 20 mm ,厚度为 1 mm 。

拉伸性能:采用深圳万测公司 104 B-EX 型微机控制电子万能试验机,按照标准 GB/T 1040.2—2006 测试,试验速率为 $1\text{ mm}/\text{min}$,每组样品测试至少 6 次。

冲击性能:采用深圳万测公司 501 J-4 型冲击试验仪,按照标准 GB/T 1843—2008 测试,无缺口样品尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,每组样品至少测试 6 次。

极限氧指数(LOI):采用南京炯雷公司 JF-6 型氧指数仪,根据标准 GB/T 2406—1993 测试,样品尺寸为 $80\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 4\text{ mm}$ 。

垂直燃烧 UL-94 测试:采用珠海华科公司 HK-HVR 型水平垂直试验机,根据标准 GB/T 2408—2008 测试,样品的尺寸为 $125\text{ mm}\times 13\text{ mm}\times 4\text{ mm}$,每组样品至少平行测试 6 次。

1.3 实验步骤

1.3.1 [BMIM]PA 的合成 通过两步法合成 [BMIM]PA^[17],合成路线如图 1 所示。首先 1-甲基咪唑与正溴丁烷反应合成季铵盐,即 IL 前体;然后 IL 前体与磷酸进行置换反应得到目标 IL。

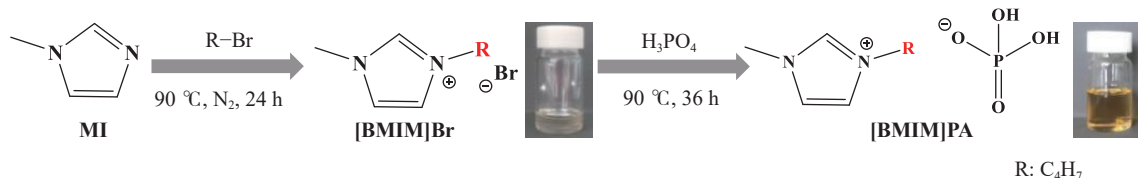


图 1 [BMIM]PA 的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of [BMIM]PA

(1) IL 前体的合成:首先,取一定量的 1-甲基咪唑与过量正溴丁烷于装有回流装置的三口烧瓶中,在氮气保护下,加热至 $35\text{ }^\circ\text{C}$,反应 24 h 。接着,用乙酸乙酯多次洗涤。然后,使用旋转蒸发器除去乙酸乙酯,得到浅黄色黏稠状液体,即 1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([BMIM]Br)。最后,将 [BMIM]Br 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥箱中干燥 24 h 备用。

(2) 目标 IL 的合成:首先,将一定量的 [BMIM]Br 加入水中([BMIM]Br 与水的物质的量之比为 $1:5$),在单口烧瓶中搅拌使其完全溶解。然后加入一定量 PA(PA 与 [BMIM]Br 的物质的量之比为 $1:1$),在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下,冷凝回流 36 h ,得到黄色黏稠状液体,即 [BMIM]PA。最后,将 [BMIM]PA 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24 h 备用。

1.3.2 高填充 MH/LLDPE 和 MH/[BMIM]PA/LLDPE 复合材料的制备 采用熔融共混法制备高填充 MH/LLDPE 和 MH/[BMIM]PA/LLDPE 复合材料,样品的命名和配方见表 1。首先,将 MH、[BMIM]PA 和 LLDPE 按表 1 所示的配方预混合,随后将预混合物加入到 Haake 转矩流变仪中进行熔融共混,共混温度为 $180\text{ }^\circ\text{C}$,转速为 $40\text{ r}/\text{min}$,共混时间为 10 min 。每种配方均混合了 6 次,同一组成样品的熔体行为具有很好的重现性。使用平板硫化机将共混得到的物料在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下加压 6 min ,然后在冷却水循环系统下加压 6 min 压制成片。最后,按照测试标准裁剪得到测试样条。

表1 高填充MH/LLDPE和MH/[BMIM]PA/LLDPE复合材料的命名及配方
Table 1 Code names and formulations of MH/LLDPE and MH/[BMIM]PA/LLDPE composites

Sample	m/g		
	MH	LLDPE	[BMIM]PA
MH/LLDPE	60	40	0
[BMIM]PA-1	60	40	1
[BMIM]PA-3	60	40	3
[BMIM]PA-5	60	40	5

2 结果与讨论

2.1 [BMIM]PA的合成与表征

[BMIM]PA的化学结构通过FT-IR、 ^1H -NMR和 ^{31}P -NMR进行表征,结果如图2所示。图2(a)中化学位移0.8~4.2处对应长链烷基的质子峰,在7.7~9.2处观察到与咪唑环中的质子相对应的峰。由于活泼氢易于交换,磷酸基团的质子峰可能会随机出现或不出现。如图2(b)所示, ^{31}P -NMR谱图中的单峰表明磷酸根置换反应成功。结合图2(c), 1380 cm^{-1} 和 1168 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 H_2PO_4^- 中的 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}$ 基团, 490 cm^{-1} 处的特征峰也是磷酸根引起的^[22-24]。上述结果表明我们成功合成了预定结构的[BMIM]PA。图2(d)的热失重曲线显示[BMIM]PA的初始降解温度为 $254\text{ }^\circ\text{C}$,表明其在加工过程中($180\text{ }^\circ\text{C}$)可以保持稳定,不会发生分解。

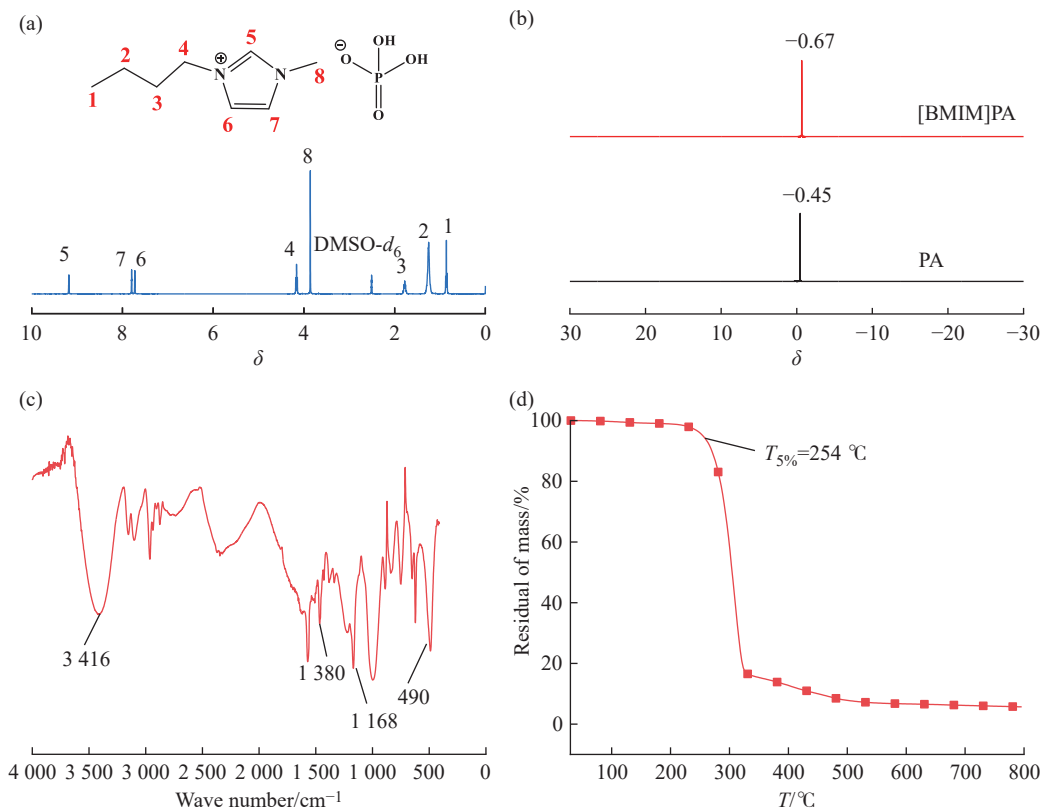


图2 [BMIM]PA的(a) ^1H -NMR光谱;(b) ^{31}P -NMR光谱;(c)FT-IR光谱;(d)热重曲线
Fig. 2 (a) ^1H -NMR spectrum; (b) ^{31}P -NMR spectrum; (c) FT-IR spectrum; (d) TG curve of [BMIM]PA

2.2 加工扭矩

MH/LLDPE复合材料在熔融共混过程中的扭矩变化曲线如图3所示。熔融共混过程表现出3个阶段:(1)物料处于固态,扭矩迅速增加并达到峰值;(2)物料逐渐熔融,变为黏流态,扭矩逐渐降低;(3)物料逐渐混合均匀,扭矩变稳定。MH/LLDPE的平衡扭矩为 $13.4\text{ N}\cdot\text{m}$,随着[BMIM]PA添加量的增加,复合材料的平衡

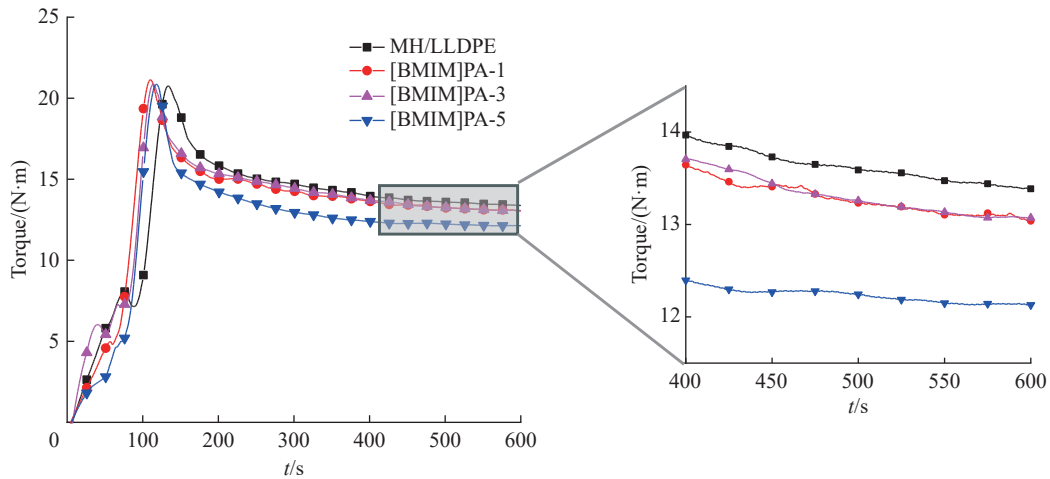


图 3 含不同添加量 [BMIM]PA 的 MH/LLDPE 复合材料的加工扭矩-时间曲线

Fig. 3 Processing torque-time curves of MH/LLDPE composites with different contents of [BMIM]PA

扭矩逐渐降低, [BMIM]PA-5 的平衡扭矩降至 $12.1 \text{ N}\cdot\text{m}$, 较 MH/LLDPE 降低了 9.7%, 表明 [BMIM]PA 的加入有效降低了熔体黏度, 从而降低了加工难度。

2.3 形貌结构

用 SEM 对原始 MH、纯 LLDPE 及高填充复合材料的冷冻断面进行了微观形貌观察, 结果如图 4 所示。从图 4(a, b) 可以看出, 原始 MH 粒子呈六方片状, 尺寸为 $0.6\sim 3 \mu\text{m}$, 平均厚度约 200 nm 。纯 LLDPE 的断面非常平整且连续(图 4(c)), 随着大量 MH 颗粒的加入(MH 与 LLDPE 的质量比为 60:40), 片状颗粒堆积形成

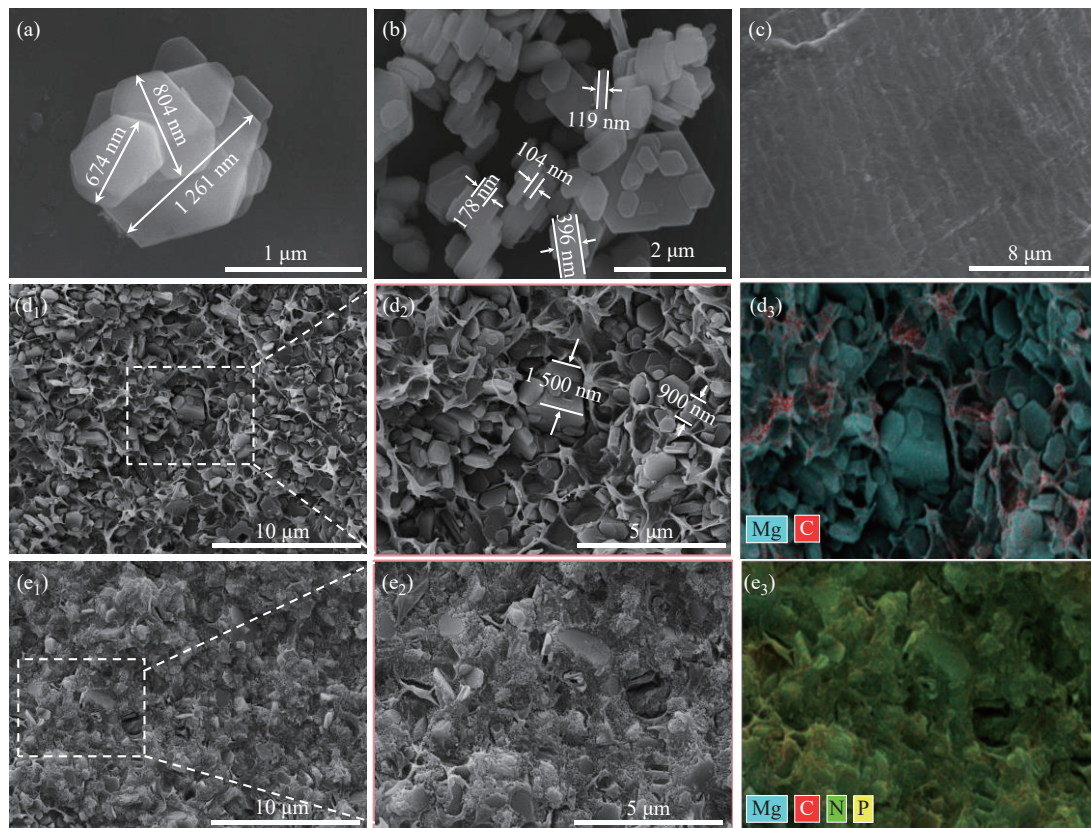


图 4 (a, b) 原始 MH 的形态特征; (c) 纯 LLDPE、(d) MH/LLDPE、(e) [BMIM]PA-5 液氮冷冻表面的 (c, d₁, d₂, e₁, e₂) 微观形态与 (d₃, e₃) 元素分布图

Fig. 4 (a, b) Morphological characteristics of pristine MH; (c, d₁, d₂, e₁, e₂) Micromorphology and (d₃, e₃) elemental distributions of the frozen brittle surfaces of (c) pure LLDPE, (d) MH/LLDPE and (e) [BMIM]PA-5

团聚体, 且 MH 与 LLDPE 之间的界面存在较大空隙(图 4(d₁, d₂)), 说明 LLDPE 跟 MH 之间完全不相容, 界面黏合强度极弱。由图 4(e₁, e₂)可以看出, [BMIM]PA-5 中已经观察不到 MH 聚集体, 而且 MH 与 LLDPE 之间的界面模糊, 在界面处几乎观察不到空隙。这表明 [BMIM]PA 可以作为相容剂, 增强两相之间的界面黏合强度^[8]。对比图 4(d₃)与图 4(e₃), 可以看到 [BMIM]PA 分布在 MH 表面, 归因于 [BMIM]PA 中的阴离子 H₂PO₄⁻与表面带正电的 MH 颗粒之间的静电相互作用^[6], 使其能够附着在 MH 颗粒表面, 这也是抑制团聚体形成的主要原因。

2.4 流变性能

MFI 反映了复合材料在挤出过程中的熔体流动性^[25]。由图 5(a)可知, LLDPE 的 MFI 为 14.33 g/10 min,

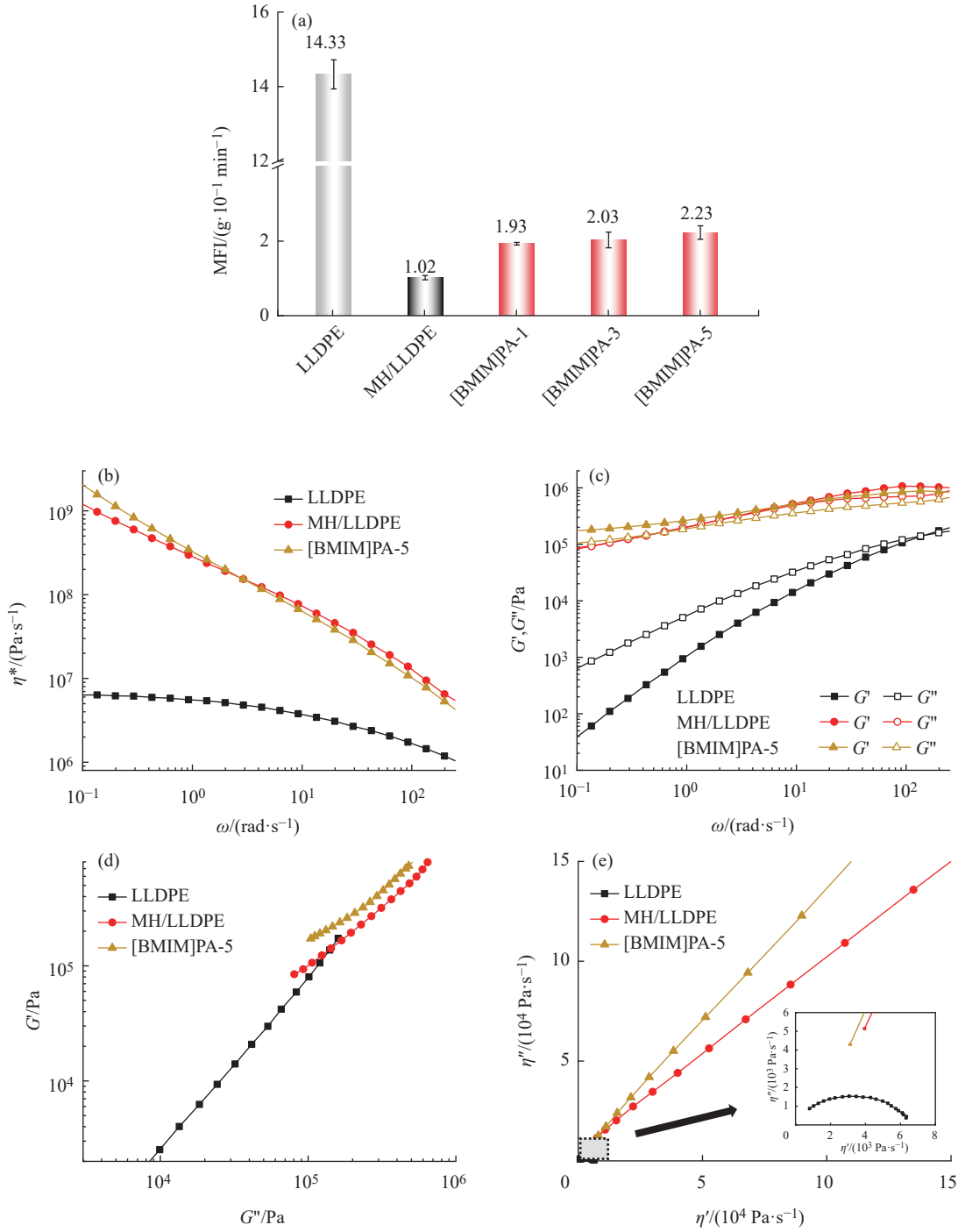


图 5 纯 LLDPE 与复合材料的(a)MFI; (b)复数黏度(η^*)与频率(ω)的关系曲线; (c)储能模量(G')和损耗模量(G'')与 ω 的关系曲线; (d)Han 曲线($G' \sim G''$); (e)Cole-Cole 曲线(假想黏度(η'')与动态黏度(η'))

Fig. 5 (a) MFI; (b) complex viscosity (η^*) versus frequency (ω); (c) storage modulus (G'), loss modulus (G'') versus ω ; (d) Han curves ($G' \sim G''$); (e) Cole-Cole curves (imaginary viscosity (η'') versus dynamic viscosity (η')) of pure LLDPE and composites

加入 MH 后, MH/LLDPE 的 MFI 降至 1.02 g/10 min, 表明高填充的 MH 颗粒大幅降低了复合材料的熔体流动性。随着 [BMIM]PA 添加量的增加, 复合材料的 MFI 逐渐提高。[BMIM]PA-1 的 MFI 显著提高到 1.93 g/10 min, 较 MH/LLDPE 提高了 89%; [BMIM]PA-5 的 MFI 达到了 2.23 g/10 min, 比 MH/LLDPE 提高了 119%。结合平衡扭矩的结果可以推断, [BMIM]PA 可有效提升 MH/LLDPE 复合材料的熔体流动性, 从而改善其加工性能、提高生产效率。

通过线性区内的振荡流场研究可以获得复合材料的界面性质和微观结构^[26], 结果如图 5(b) 所示。纯 LLDPE 在低频范围内表现出牛顿平台区, 并随着频率(ω) 增加呈现出“剪切变稀”行为。MH/LLDPE 和 [BMIM]PA-5 复合材料的复数黏度(η^*) 在低频范围内较纯 LLDPE 显著增加, 并表现出屈服应力特征。这一现象反映了 MH 团聚体之间强烈的相互作用, 以及 LLDPE 分子链运动的受限, 填料颗粒的分布难以在短时间内调整^[6, 14]。在低频范围内, [BMIM]PA-5 的 η^* 高于 MH/LLDPE 的相应值, 这可能是由于 [BMIM]PA 对界面黏合强度的增强; 在高频范围内, [BMIM]PA-5 的 η^* 低于 MH/LLDPE 的相应值, 表明 [BMIM]PA 凭借自身的高流动性降低了体系的熔体黏度^[27]。如图 5(c) 所示, 在测试频率范围内, MH/LLDPE 复合材料的储能模量(G') 和损耗模量(G'') 均较纯 LLDPE 提高了几个数量级。对于 LLDPE, 其末端弛豫行为符合经典的线性黏弹性理论 ($G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$), 而高填充体系并不符合线性黏弹性理论, 这表明填料的高填充延长了其松弛时间。此外, 纯 LLDPE 的 $G' < G''$, 呈现类液体行为; 而 MH/LLDPE 和 [BMIM]PA-5 的 $G' > G''$, 呈现类固体行为。这表明高填充复合材料中, 填料已形成逾渗网络, 极大地阻碍和限制了聚合物链的长程运动^[3, 27]。在高频范围内, [BMIM]PA-5 的 G' 和 G'' 均低于 MH/LLDPE 的相应值, 进一步证实了 [BMIM]PA 对熔体流动性的改善作用。

Han 曲线可用于分析填充聚合物复合材料的相结构及相容性^[28]。如图 5(d) 所示, 由于复合材料是多相结构, MH/LLDPE 和 [BMIM]PA-5 的 Han 曲线斜率均低于纯 LLDPE 的相应值。此外, [BMIM]PA-5 的 Han 曲线斜率与 MH/LLDPE 相近, 表明 [BMIM]PA 虽然通过润湿作用显著改善了 MH 在 LLDPE 基体中的分散状态, 但其与 LLDPE 的相容性提升并不明显。主要原因在于 [BMIM]PA 阳离子上的烷基链较短, 难以与 LLDPE 分子链发生有效缠结, 仅能通过弱的范德华力实现相互作用。

由图 5(e) 可以看出, 在测试范围内, 纯 LLDPE 的 Cole-Cole 曲线中存在明显的圆弧, 而在高填充复合材料 MH/LLDPE 和 [BMIM]PA-5 的曲线中已经观察不到圆弧(或者说圆弧半径太大, 圆心在测定的黏度范围外)。这一现象说明大量 MH 颗粒严重限制了聚合物链的运动, 导致松弛时间显著延长^[28]。

2.5 阻燃性能

通过 LOI 和 UL-94 垂直燃烧测试对样品的阻燃性能进行了评估, 结果如图 6(a) 所示。纯 LLDPE 的 LOI 仅为 19.1%, 表明其极易燃烧。相比之下, MH/LLDPE 复合材料的 LOI 显著提高至 42.3%, 表明其具有优异的阻燃性能。加入 [BMIM]PA 后, 复合材料的 LOI 略有下降, 其主要原因在于 [BMIM]PA 的引入降低了复合材料的熔体黏度; 同时, [BMIM]PA 作为一种有机化合物, 其阻燃性能虽优于 LLDPE, 但明显低于无机阻燃剂 MH^[1, 29, 30]。尽管如此, [BMIM]PA-5 的 LOI 仍高达 39.2%, 属于难燃材料。

如图 6(b) 所示, 纯 LLDPE 在点燃后剧烈燃烧, 直至完全燃尽, 因此, LLDPE 的 UL-94 燃烧等级为无等级。相比之下, MH/LLDPE 和 [BMIM]PA-5 均成功通过 UL-94 燃烧等级的 V-0 级(图 6(c, d)), 表明其具有优异的阻燃性、自熄能力和抗滴落性, 这归因于 [BMIM]PA 与 MH 的协同阻燃作用。磷酸基团发生热分解, 从而促进了基体大分子链的脱水和碳化, 随后与 MH 热分解产生的氧化镁结合, 形成保护炭层^[31, 32]。[BMIM]PA 中的氮元素也会加速致密炭层的形成^[32], 并释放出不可燃气体稀释氧气, 从而抑制燃烧^[6]。因此, [BMIM]PA 的加入没有降低 MH/LLDPE 复合材料的阻燃等级。

2.6 力学性能

材料的强度和韧性通过拉伸和冲击性能测试进行评价, 结果如图 7 所示。MH/LLDPE 的拉伸强度为 11.5 MPa, 随着 [BMIM]PA 的加入, 拉伸强度呈下降趋势, 而断裂伸长率则显著提高。拉伸应力-应变曲线表明, MH/LLDPE 呈现脆性断裂, 而随着 [BMIM]PA 含量的增加, 复合材料逐渐表现出明显的屈服行为, 表明其断裂机制由脆性断裂向韧性断裂转变。此外, [BMIM]PA-5 的冲击强度为 16.1 kJ/m², 相较于 MH/LLDPE 提高了 69%, 主要归因于 [BMIM]PA 的润滑作用促进了 MH 在基体中的均匀分散, 并增强了 MH 颗粒与 LLDPE 基体的界面相容性, 当外力冲击引发界面破坏时, 体系能够吸收并耗散更多能量, 从而显著提升了复合材料的韧性^[33-35]。

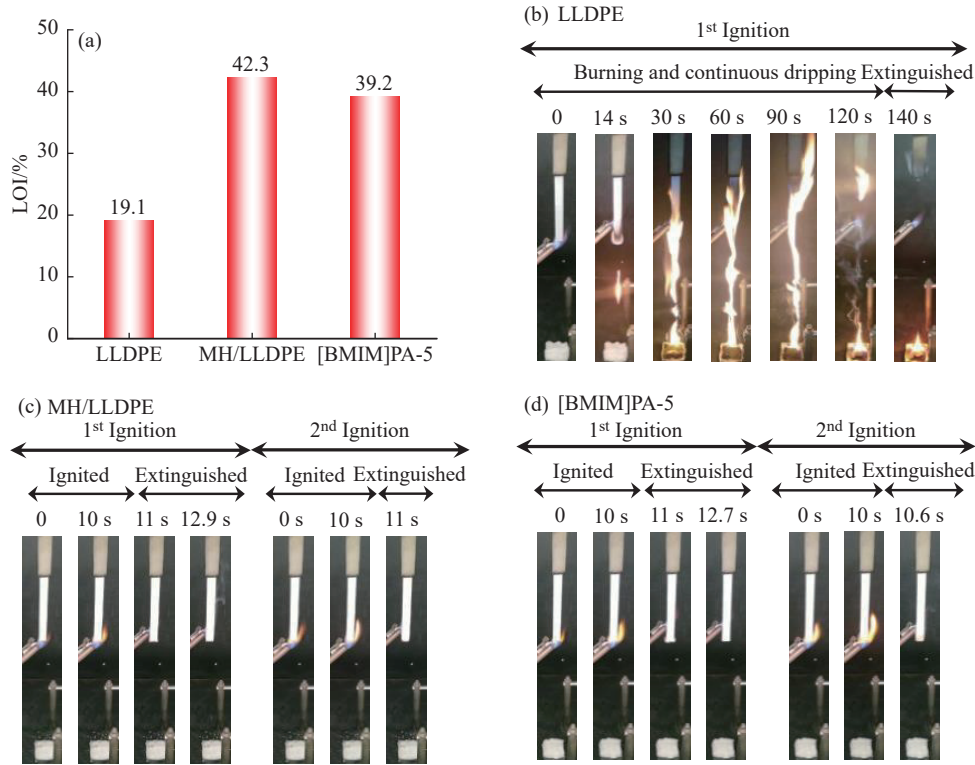


图 6 纯 LLDPE、MH/LLDPE 和 [BMIM]PA-5 的 (a)LOI 和 (b~d)UL-94 测试结果
Fig. 6 (a) LOI and (b~d) UL-94 test results of pure LLDPE, MH/LLDPE and [BMIM]PA-5

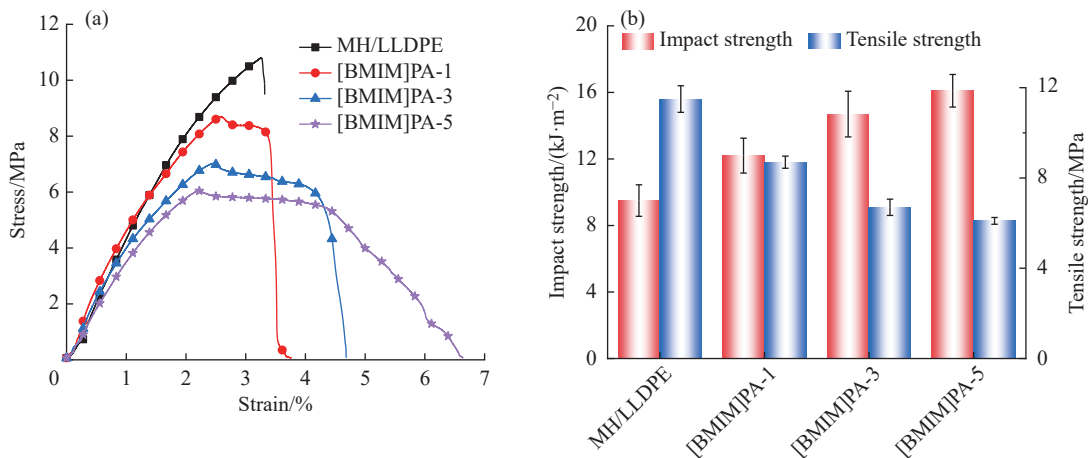


图 7 MH/LLDPE、[BMIM]PA-1、[BMIM]PA-3 和 [BMIM]PA-5 的 (a)应力-应变曲线; (b)拉伸和冲击强度
Fig. 7 (a) Stress-strain curves, (b) tensile and impact strength of MH/LLDPE, [BMIM]PA-1, [BMIM]PA-3 and [BMIM]PA-5

3 结 论

- (1) 将含磷酸根的离子液体 ([BMIM]PA) 引入高填充 MH/LLDPE 体系, 解决了高填充复合材料加工流动性差、填料团聚严重的问题。
- (2) 当添加 5% ([BMIM]PA 质量与 MH、LLDPE 总质量之比) 的 [BMIM]PA 时, MH/[BMIM]PA/LLDPE 复合材料保持了优异的阻燃性能, 且其平衡扭矩降低至 12.1 N·m, 较 MH/LLDPE 下降了 9.7%, MFI 提升了 119%, 冲击韧性提高了 69%。实现了高填充 MH/LLDPE 体系的多性能同步提升。
- (3) 验证了可通过离子液体结构设计实现对高填充复合材料的多功能调控, 为后续开发兼具阻燃、加工、力学等多种性能的改性剂提供了新思路 and 实验依据。

参考文献:

- [1] LIU B W, ZHAO H B, WANG Y Z. Advanced flame-retardant methods for polymeric materials [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(46): 2107905.
- [2] HE W, SONG P, YU B, FANG Z, WANG H. Flame retardant polymeric nanocomposites through the combination of nanomaterials and conventional flame retardants [J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 114: 100687.
- [3] SOLOMON M J, ALMUSALLAM A S, SEEFELDT K F, SOMWANGTHANAROJ A, VARADAN P. Rheology of polypropylene/clay hybrid materials [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(6): 1864-1872.
- [4] HOU B, WANG Y, GONG T, WANG R, HUANG L, LI B, LI J. Fabrication of highly efficient biodegradable oligomeric lactate flame-retardant plasticizers for ultra-flexible flame-retardant poly (lactic acid) composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 485: 149932.
- [5] LI R, SUN B, DANG L, PAN T, XU J, XU S. Effect of the melt flow index of compatibilizer on the melt processing and properties of highly filled magnesium hydroxide/linear low density polyethylene composites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(36): e54371.
- [6] LI R, XU S, SUN B, XU J, XU J, XU X, ZHANG Q, CHENG J. Green multifunctional ionic liquid for enhancing processing flowability, toughness, and flame retardancy of highly filled MH/LLDPE composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2025, 198: 109101.
- [7] 曹博. 流动改性剂的合成及其在高填充氢氧化镁/线性低密度聚乙烯复合材料中的应用 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
CAO B. Synthesis of flow modifiers and its application in highlyfilled magnesium hydroxide/linear low-density polyethylene composites [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [8] 李如杰. 高填充高流动性氢氧化镁/聚乙烯阻燃复合材料的制备及性能研究 [D]. 西宁: 青海大学, 2023.
LI R J. Preparation and performance of highlyfilled magnesium hydroxide/ polyethylene flame retardant composites with good fluidity [D]. Xining: Qinghai University, 2023.
- [9] HAN Y, XU S, WANG A, CHENG P, LI J, SHEN L, LIU H. Remarkable effects of silicone rubber on flame retardant property of high-density polyethylene/magnesium hydroxide composites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2022, 203: 110061.
- [10] DASARI A, YU Z Z, CAI G P, MAI Y W. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials [J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(9): 1357-1387.
- [11] CARROT C, OLALLA B, FULCHIRON R. Relaxation of loose agglomerates of magnesium hydroxide in a polymer melt [J]. *Polymer*, 2012, 53(24): 5560-5567.
- [12] HIPPI U, MATTILA J, KORHONEN M, SEPPALA J. Compatibilization of polyethylene/aluminum hydroxide (PE/ATH) and polyethylene/magnesium hydroxide (PE/MH) composites with functionalized polyethylenes [J]. *Polymer*, 2003, 44(4): 1193-1201.
- [13] YAO M, WU H, LIU H, ZHOU Z, WANG T, JIAO Y, QU H. *In-situ* growth of boron nitride for the effect of layer-by-layer assembly modified magnesium hydroxide on flame retardancy, smoke suppression, toxicity and char formation in EVA [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 183: 109417.
- [14] LIU S P, YING J R, ZHOU X P, XIE X L, MAI Y W. Dispersion, thermal and mechanical properties of polypropylene/magnesium hydroxide nanocomposites compatibilized by SEBS-g-MA [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(11-12): 1873-1879.
- [15] LI R, XU S, XU J, PAN T, SUN B, DANG L. Effect of functionalized polyethylene wax on the melt processing and properties of highly filled magnesium hydroxide/linear low-density polyethylene composites [J]. *Polymers*, 2023, 15(11): 2575.
- [16] ZHOU F, LIANG Y, LIU W. Ionic liquid lubricants: Designed chemistry for engineering applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(9): 2590-2599.
- [17] KOUTSOUKOS S, BECKER J, DOBRE A, FAN Z, OTHMAN F, PHILIPPI F, SMITH G J, WELTON T. Synthesis of aprotic ionic liquids [J]. *Nature Reviews Methods Primers*, 2022, 2(1): 49.
- [18] LIVI S, DUCHET-RUMEAU J, GERARD J F, PHAM T N. Polymers and ionic liquids: A successful wedding [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2014, 216(4): 359-368.
- [19] SHI Y Q, FU T, XU Y J, LI D F, WANG X L, WANG Y Z. Novel phosphorus-containing halogen-free ionic liquid toward fire safety epoxy resin with well-balanced comprehensive performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 208-219.
- [20] RAHMAN M, BRAZEL C S. Ionic liquids: New generation stable plasticizers for poly(vinyl chloride) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(12): 3371-3382.
- [21] LEROY E, JACQUET P, COATIVY G, REGUERRE A L, LOURDIN D. Compatibilization of starch-zein melt processed blends by an ionic liquid used as plasticizer [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 89(3): 955-963.

- [22] WANG Y, JIANG D, DAI L. Novel Brønsted acidic ionic liquids based on benzimidazolium cation: Synthesis and catalyzed acetalization of aromatic aldehydes with diols [J]. *Catalysis Communications*, 2008, 9(15): 2475-2480.
- [23] HUO S, YANG S, WANG J, CHENG J, ZHANG Q, HU Y, DING G, ZHANG Q, SONG P. A liquid phosphorus-containing imidazole derivative as flame-retardant curing agent for epoxy resin with enhanced thermal latency, mechanical, and flame-retardant performances [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386: 121984.
- [24] MA J, YANG J, HUANG Y, CAO K. Aluminum-organophosphorus hybrid nanorods for simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resin [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(5): 2007-2017.
- [25] 林锦辉, 司君栋, 张琰. PBST/PHA/木质素三元复合材料薄膜的制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(4): 347-355.
LIN J H, SI J D, ZHANG Y. Preparation and properties of PBST/PHA/Lignin ternary composite films [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(4): 347-355.
- [26] 王鹏. 高填充木塑复合材料流变行为与结晶性质研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2011.
WANG P. Study on rheological behaviors and crystallization properties of highly filled wood plastic composites [D]. Shanghai: Shanghai JiaoTong University, 2011.
- [27] PALEO A J, SILVA J, VAN HATTUM F W J, LANCEROS-MENDEZ S, ARES A I. Rheological and electrical analysis in carbon nanofiber reinforced polypropylene composites [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2012, 51(3): 207-213.
- [28] SAKAHARA R, DA SILVA D J, WANG S H. Melt flow characterization of highly loaded copper filled poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2024, 277: 111392.
- [29] ZHAO Z, GUO D M, FU T, WANG X L, WANG Y Z. A highly-effective ionic liquid flame retardant towards fire-safety waterborne polyurethane (WPU) with excellent comprehensive performance [J]. *Polymer*, 2020, 205: 122780.
- [30] ZHANG Y, NI Y P, HE M X, WANG X L, CHEN L, WANG Y Z. Phosphorus-containing copolyesters: The effect of ionic group and its analogous phosphorus heterocycles on their flame-retardant and anti-dripping performances [J]. *Polymer*, 2015, 60: 50-61.
- [31] WANG Y, LI Z, LI Y, WANG J, LIU X, SONG T, YANG X, HAO J. Spray-drying-assisted layer-by-layer assembly of alginate, 3-aminopropyltriethoxysilane, and magnesium hydroxide flame retardant and its catalytic graphitization in ethylene-vinyl acetate resin [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(12): 10490-10500.
- [32] DUAN X, ZHU J, LI C, FANG H, ZHOU W, XU S. Assembly of phytic acid-Ni²⁺ via bionic poly-dopamine-mediated to construct a core-shell MgCO₃ for fire-safe EVA composites [J]. *Composites Communications*, 2025, 56: 102340.
- [33] YOUSFI M, LIVI S, DUCHET-RUMEAU J. Ionic liquids: A new way for the compatibilization of thermoplastic blends [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 255: 513-524.
- [34] CAO B, ZHOU Y, WU Y, CAI J, GUAN X, LIU S, ZHAO J, ZHANG M. Simultaneous improvement of processability and toughness of highly filled MH/LLDPE composites by using fluorine-containing flow modifiers [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020, 134: 105900.
- [35] 蓝豪翔, 王玉园, 邹仁珍, 宋爽, 张崇印, 高梁, 蔡春华, 林嘉平. 低黏度聚硅烷酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2025, 38(2): 131-139.
LAN H X, WANG Y Y, ZOU R Z, SONG S, ZHANG C Y, GAO L, CAI C H, LIN J P. Preparation and performance of low viscosity poly(silicon-alkyne imide) resins and their composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2025, 38(2): 131-139.

(责任编辑: 刘亚萍)